

## PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

⑥

(11)Publication number : 05-294062

(43)Date of publication of application : 09.11.1993

(51)Int.Cl.

B41M 5/26

(21)Application number : 04-125437

(71)Applicant : TOMOEGAWA PAPER CO LTD

(22)Date of filing : 20.04.1992

(72)Inventor : FUKAYA KAZUHIKO

ENDO TAKASHI

AZUMA KENSAKU

## (54) REVERSIBLE THERMAL RECORDING MEDIUM

## (57)Abstract:

PURPOSE: To provide a reversible thermal recording medium large in a transparentizing temp. width and easy in temp. control.

CONSTITUTION: In a reversible thermal recording medium wherein a thermal recording layer formed from a compsn. prepared by dispersing an org. monomeric substance in an org. resin and capable of reversibly changing in transparency according to temp. is provided on a support, as the org. monomeric substance, at least one kind of a long chain alkyl group-containing compd. with an m.p. of 50-100° C and at least one kind of saturated aliphatic bisamide with an m.p. of 110° C or higher are used in a ratio of(98:2)-(80:20).

## LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

27.05.1994

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

2597268

[Date of registration]

09.01.1997

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2000 Japanese Patent Office

(19)日本国特許庁(J P)

(12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平5-249062

(43)公開日 平成5年(1993)9月28日

(51)Int.Cl.<sup>5</sup>

G 0 1 N 27/12

識別記号

B 7363-2 J

庁内整理番号

F I

技術表示箇所

審査請求 未請求 請求項の数1(全 5 頁)

(21)出願番号 特願平4-78741

(22)出願日 平成4年(1992)3月2日

(71)出願人 000002185

ソニー株式会社

東京都品川区北品川6丁目7番35号

(72)発明者 網 隆明

東京都品川区北品川6丁目7番35号 ソニー株式会社内

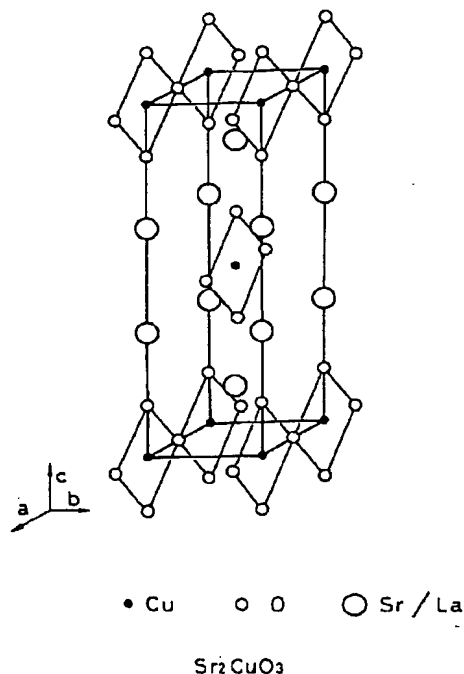
(74)代理人 弁理士 岡▲崎▼ 信太郎

(54)【発明の名称】 酸素圧センサ

(57)【要約】

【目的】 素子の電気抵抗率の急激な変化を利用して酸素圧を検知する。

【構成】 素子の電気抵抗の変化により、雰囲気酸素圧を検知する酸素圧センサにおいて、素子の材料として  $A_2CuO_{4-d}$  なる化学式(ただし、Aはアルカリ土類から選ばれる単元素または複数元素から構成され、 $0 \leq d \leq 1$ )で示される過剰酸素含有金属酸化物を用いることを特徴とする酸素圧センサ。



## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 素子の電気抵抗の変化により、雰囲気酸素圧を検知する酸素圧センサにおいて、素子の材料として $A_2CuO_{4-d}$ なる化学式（ただし、Aはアルカリ土類から選ばれる単元素または複数元素から構成され、 $0 \leq d \leq 1$ ）で示される過剰酸素含有金属酸化物を用いることを特徴とする酸素圧センサ。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【産業上の利用分野】本発明は、素子の電気抵抗の変化により雰囲気酸素圧を検知するための酸素圧センサに関する。

## 【0002】

【従来の技術】従来の、いわゆるバリスタは、印加電圧により電気抵抗値が変化する抵抗素子で、電圧非直線性（非オーミック性）を利用したものであり、例えばシリコンカーバイド（SiC）、酸化亜鉛（ZnO）、チタン酸ストロンチウム（SrTiO<sub>3</sub>）などの焼結体を用いたものが知られている。また、エッチ・エッチ・ブイ・バウムバッハや（H. H. v. Baumbach）、シー・ワグナー（C. Wagner）らは、ZnOについて、ある温度で試料と平衡状態にある酸素圧 $P_{O_2}$ と導電率 $\sigma$ との関係を求め、図8のようにこれをバウムバッハ・ワグナー（Baumbach-Wagner）の法則としてまとめている。そして、同様の現象は、ZnOの他、酸化チタン（TiO）、クロム酸鉛（PbCrO<sub>4</sub>）等でも観測されている。

## 【0003】

【発明が解決しようとする課題】しかし、従来の材料は、雰囲気酸素圧 $P_{O_2}$ の変化に伴い、結晶中にキャリアがドーピングされることにより酸素圧を検知するものである。このため、例えばZnOでは酸素圧が変化したとき、その導電率は図8に示すようにゆるやかに変化するものである。すなわち、酸素圧が比較的低圧（ $P_{O_2}$ が200atm程度）での抵抗率が数桁も急激に変化するような材料は見当らない。そのため、感度のよいバリスタ、圧力センサを得られないという問題があった。

【0004】本発明は、上述の問題に鑑みてなされたものであって、雰囲気酸素圧に応じて電気抵抗（値）が急激に変化して酸素圧を極めて敏感に検知することができる酸素圧センサを提供することを目的とする。

## 【0005】

【課題を解決するための手段】上記問題は、本発明にあっては、素子の電気抵抗の変化により、雰囲気酸素圧を検知する酸素圧センサにおいて、素子の材料として $A_2CuO_{4-d}$ なる化学式（ただし、Aはアルカリ土類から選ばれる単元素または複数元素から構成され、 $0 \leq d \leq 1$ ）で示される過剰酸素含有金属酸化物を用いる酸素圧センサにより、達成される。

## 【0006】

【作用】この発明では、キャリアドーピングもさること

ながら、酸素含有量依存型の相転移に伴う電気抵抗率の劇的な変化を利用している点が、従来のものと全く異なる。本発明の材料は、その母体となる基体構造において、酸素が一軸方向に配列しており、この点でいわば酸素欠陥がオーダーリングした構造をもっている。ところが、酸素圧 $P_{O_2}$ を制御して酸素を導入してゆくことにより、酸素欠陥のオーダーリングが消失し、構造相転移が生ずる。それに伴って、導電率が急激に変化する。すなわち、酸素圧 $P_{O_2}$ により、電気抵抗値が急激に変化するものである。

## 【0007】

【実施例】以下、本発明の好適な実施例を詳細に説明する。尚、以下に述べる実施例は、本発明の好適な具体例であるから、技術的に好ましい種々の限定が付されているが、本発明の範囲は、以下の説明において特に本発明を限定する旨の記載がない限り、これらの態様に限られるものではない。

【0008】本発明による酸素圧センサに用いる材料は、酸素圧依存型可変抵抗材料のひとつである。すなわち、この発明の酸素圧センサは、過剰酸素含有金属酸化物材料において、 $A_2CuO_{4-d}$ （Aはアルカリ土類金属）なる化学式で示される投入組成物で製造されるものである。この酸化物材料の結晶構造は、たとえば、図1と図2に示すように、d値によって酸素含有量が連続的に変化し、Cu-O一次元鎖構造を有するものから、二次元平面を有するものまで、結晶構造が変化する。この、Cu-O一次元鎖構造を有するもの（ $A_2CuO_3$ ）は、通常の固相反応法で合成することができる。

【0009】次に、本発明について、 $A=Sr$ の場合について適用した二つの実施例を図3乃至図6に基づいて詳細な説明する。まず、前段階として、このキー・マテリアルの合成例を以下に示す。SrCO<sub>3</sub>、CuOを、2:1のモル比になるように各々秤量した後、これらをボールミリングにて混合して、熱風乾燥してからペレット状にプレスする。次いで、このペレットを、1気圧（1atm）の酸素雰囲気中で、950℃にて5時間仮焼する。これを乳鉢にて粉碎、ペレタイズする。これをたとえば5回繰り返すと、約2μmのグレインサイズのSr<sub>2</sub>CuO<sub>3</sub>が得られる。次いで試料の表面が露出しないように、アルミナ等のブロックで囲い込み、HIP（Hot Isostatic Press）装置、すなわち熱間静水圧プレス装置で、1000atmのバランスガス（Ar+20%O<sub>2</sub>）中にて550℃で18時間熱処理をおこなう。こうすることにより、単相の正方晶Sr<sub>2</sub>CuO<sub>4-d</sub>が合成される。一次元鎖構造のSr<sub>2</sub>CuO<sub>3</sub>のX線回折パターンを図3に示し、このようにして合成された二次元平面構造のSr<sub>2</sub>CuO<sub>4</sub>のX線回折パターンを、図4に示す。ここで、使用したX線は、CuのK $\alpha$ 線（波長 $\lambda=1.5417\text{\AA}$ （オングストローム））である。また、横軸は、回折角2 $\theta$ である。

【0010】図3と図4から明らかなように、酸素含有量の变化に伴い、明らかな結晶系の变化が認められる。すなわち $\text{Sr}_2\text{CuO}_3$ は空間群 $\text{Immm}$ に属する斜方晶系であり、 $\text{Sr}_2\text{CuO}_4$ は空間群 $\text{I}4/\text{mmm}$ に属する正方晶系である。また、電気抵抗率の温度変化を、酸素含有量をパラメータとして表したものが、図5である。動作温度をパラメータとすると、酸素含有量が増加するに従い、電気抵抗率が急激に変化しており、特に低温では一次元鎖系 $\text{Sr}_2\text{CuO}_3$ は抵抗率測定不能な絶縁体となることが分かる。尚、電気抵抗の測定は、4端子法により行った。また、測定用電極は、Auを真空蒸着し、Cuのリード線をInにより圧着して構成した。この性質を利用することにより、酸素圧センサ等を構成することができる。

【0011】次にこの発明の酸素圧センサを適用する検知装置を具体的に図6により説明する。装置システムとしては、適当な動作温度に保つことができ、200atm程度の純酸素雰囲気、もしくは1000atm程度のバランスガス( $\text{Ar}+20\%\text{O}_2$ )を保持できるものであればよく、例えば常用されるHIP装置、もしくは高圧酸素雰囲気炉等が好適に用いられる。これに、例えばAuメタルを通常の4端子法の要領で蒸着して電極10、12、14、16とする。これに例えばInメタルにより、リード線20、22、24、26を圧着してチャンパー18の外部に引き出す。外部の回路30は、4端子法と同様で差し支えない。

【0012】チャンパー18には上記の圧力媒体(200atm純酸素もしくは1000atmバランスガス)を封入し、圧力が制御できるように、コンプレッサーユニット40を介して酸素ポンプ42に接続しておく。さて、回路に低抵抗の素子を必要とする場合、コンプレッサーユニット40を動作させ、チャンパー18内のガス圧をあげ、雰囲気圧と前述した本実施例の素子の材料50を平衡させる。そうすることにより、素子としての材料50は、図2のような二次元平面構造をとるようになり、低抵抗化する。また、逆に高抵抗の素子が必要になった場合には、チャンパー18内を減圧し、雰囲気圧と本発明の材料50を平衡させることにより、本実施例の材料50を、図1のような一次元鎖構造をとるようにより相転移させる。そうすることにより、所定の抵抗率を得ることができる。

【0013】次にこの発明の酸素圧センサを適用する検知装置の他の実施例を図7により説明する。この装置システムとしては、適当な動作温度に保つことができ、200atm程度の純酸素雰囲気、もしくは1000atm程度のバランスガス( $\text{Ar}+20\%\text{O}_2$ )を保持できるシリンダ100及びこのシリンダ100内で滑らかに動作するピストン110を用意する。これに、電極10、12、14、16を付け、リード線20、22、24、26を引き出すところは、図6の実施例と同様な

で重複する説明を省略する。シリンダ100の開口部130を高圧チャンパー140と接続し、4端子法の要領で、この材料の電気抵抗率を検出することにより、このシステムを圧力センサとして機能させることができる。つまり、高圧チャンパー140内がある圧力以上に高くなると、素子50は、酸素が導入され、二次元平面構造をとるようになり、低抵抗化する。また、逆に、高圧チャンパー140の圧力が下がった場合には、素子50は、一次元鎖構造をとるようにより相転移し、高抵抗化する。

【0014】よって、この圧力センサとしての素子50の電気抵抗率 $\rho$ を検出することにより、高圧チャンパー140内の圧力を知ることができる。なお、この方式により、検出できる圧力は、バランスガスの酸素分圧によって可変であり、例えば純酸素の場合には200atm程度まで、 $\text{Po}_2=20\%$ の場合には、1000atm程度までの圧力の検出が可能であり、 $\text{Po}_2$ を抑えることにより更に高い圧力をも、検出することが可能となる。

【0015】以上、本発明の実施例について、具体的に説明したが、本発明は、上述の実施例に限定されるものではなく、本発明の技術的思想に基づく各種の変形が可能である。すなわち、Aはアルカリ土類金属より任意に選ばれ、固溶体も含むものとする。例えば、 $\text{A}=\text{Sr}_{1-x-y}\text{Ca}_x\text{Ba}_y$ ： $0\leq x, y\leq 1$ が採用できる。また、 $0\leq d\leq 1$ で、雰囲気・温度により可変である。

【0016】

【発明の効果】以上説明したように、本発明によれば、雰囲気中の酸素圧に応じて電気抵抗(値)が急激に変化して酸素圧を敏感に検知することができる感度のよい酸素圧センサを提供することができる。

【図面の簡単な説明】

【図1】本発明の酸素圧センサの組成の実施例1を示し、 $\text{Cu}-\text{O}$ 一次元鎖構造をとる $\text{A}_2\text{CuO}_3$ の結晶構造を示す図。

【図2】本発明の酸素圧センサの組成の実施例2を示し、 $\text{Cu}-\text{O}_2$ 二次元平面構造をとる $\text{A}_2\text{CuO}_{4-d}$ の結晶構造を示す図。

【図3】図1の実施例1における一次元鎖構造の $\text{Sr}_2\text{CuO}_3$ のX線回折パターンを示す図。

【図4】図2の実施例2における二次元平面構造の $\text{Sr}_2\text{CuO}_4$ のX線回折パターンを示す図。

【図5】電気抵抗率の温度変化を、酸素含有量をパラメータとして表した図。

【図6】本発明の酸素圧センサを適用して構成した検知装置の一例を示す図。

【図7】本発明の酸素圧センサを適用して構成した検知装置の他の例を示す図。

【図8】従来の酸素圧センサに利用される $\text{ZnO}$ の導電率と酸素圧との関係を示す図。

## 【符号の説明】

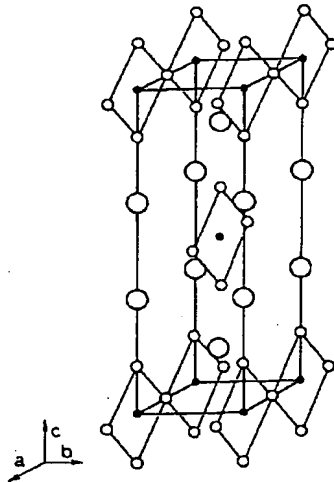
10 電極  
12 電極  
14 電極

16 電極

18 チャンバー

30 外部回路

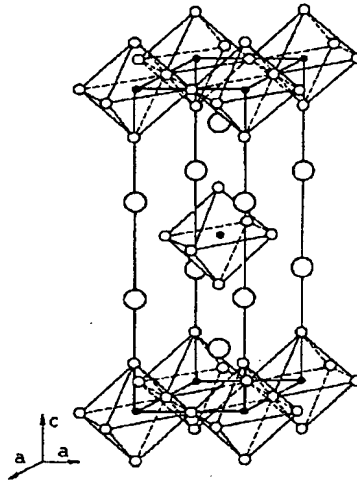
【図1】



• Cu    ○ O    ○ Sr / La

$\text{Sr}_2\text{CuO}_3$

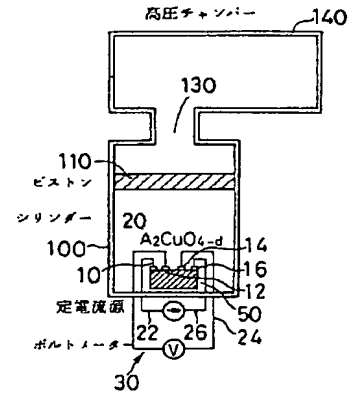
【図2】



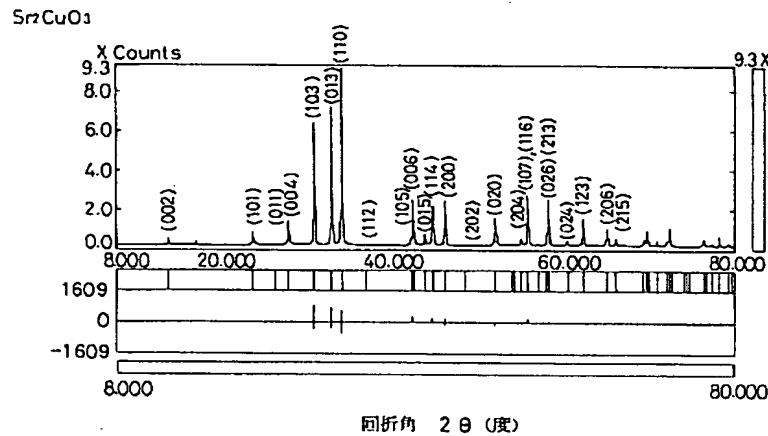
• Cu    ○ O    ○ Sr / La

$\text{Sr}_2\text{CuO}_4$

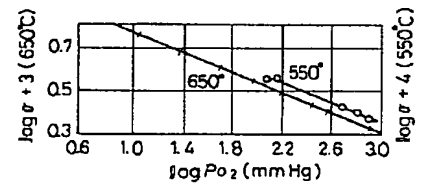
【図7】



【図3】

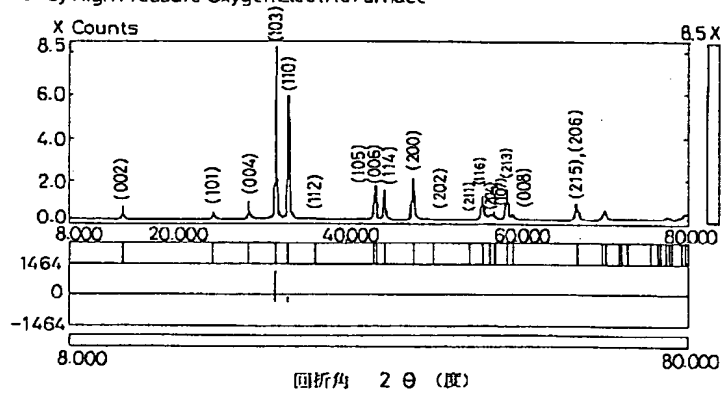


【図8】

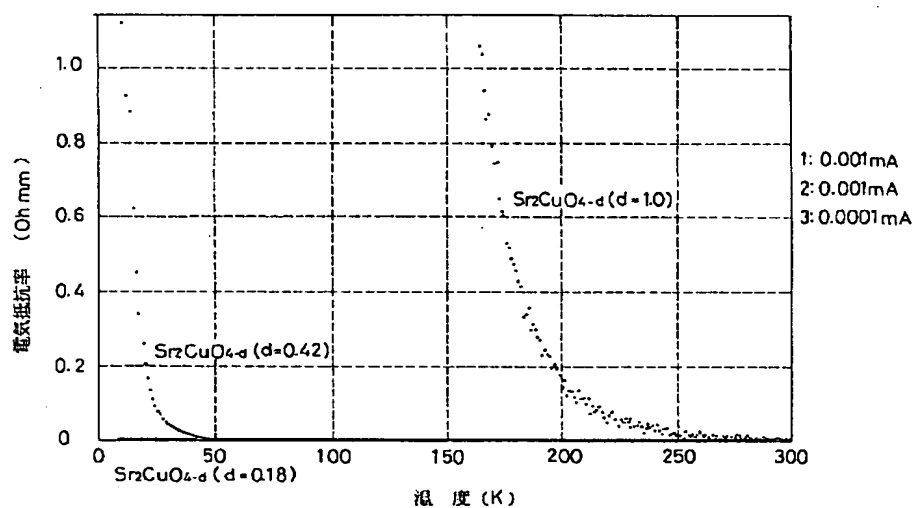


ZnO の導電率と酸素圧との関係  
(Baumbach, Wagner)

【図4】

Sr<sub>2</sub>CuO<sub>4</sub> by High Pressure Oxygen Electric Furnace

【図5】



【図6】

